DOCKET NO.: 258184US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Akiko YOSHIDA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/08903

INTERNATIONAL FILING DATE: July 14, 2003

FOR: ION ADSORPTION MODULE AND WATER TREATMENT METHOD

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

APPLICATION NO

DAY/MONTH/YEAR

Japan 2002-248504

28 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/08903. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03) Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

14.07.03

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 0 5 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 8月28日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2002-248504

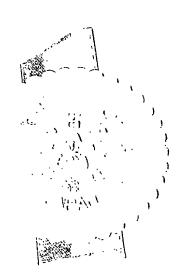
[ST. 10/C]:

[JP2002-248504]

出 願
Applicant(s):

オルガノ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 8月22日





【書類名】

特許願

【整理番号】

P1251408

【提出日】

平成14年 8月28日

【あて先】

特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

【氏名】

吉田 晃子

【発明者】

【住所又は居所】

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

【氏名】

山中 弘次

【発明者】

【住所又は居所】

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

【氏名】

井上 洋

【特許出願人】

【識別番号】

000004400

【氏名又は名称】

オルガノ株式会社

【代理人】

【識別番号】

100098682

【弁理士】

【氏名又は名称】

赤塚 賢次

【電話番号】

03-3251-5108

【選任した代理人】

【識別番号】 100071663

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 保夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 047692

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【物件名】

図面 1

【包括委任状番号】 9715604

【包括委任状番号】 9715603

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】 イオン吸着モジュール及び水処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも被処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000μmのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m1/g~50m1/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体とを備えることを特徴とするイオン吸着モジュール。

【請求項2】 前記容器は、被処理水が流入する開口に接続される被処理水流入配管と、処理水流出配管を備えることを特徴とする請求項1記載のイオン吸着モジュール。

【請求項3】 前記有機多孔質イオン交換体が、有機多孔質陽イオン交換体と有機多孔質陰イオン交換体であって、該有機多孔質陽イオン交換体と該有機多孔質陰イオン交換体を積層充填してなることを特徴とする請求項1又は2記載のイオン吸着モジュール。

【請求項4】 粒状のイオン交換樹脂充填層と、

互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000μm のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m1/g~50m1/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体充填層を、上流側からこの順序で積層してなることを特徴とするイオン吸着モジュール。

【請求項5】 前記イオン吸着モジュールは、粒状のイオン交換樹脂が充填されたイオン吸着モジュールの下流側に配置されることを特徴とする請求項2又は3記載のイオン吸着モジュール。

【請求項 6 】 互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均 径が $1\sim1000\,\mu$ mのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が $1m\,1/g\sim50m\,1/g$ であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である 3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交

特願 2

換体と被処理水を接触させることにより、該被処理水中のイオン性不純物を吸着 除去することを特徴とする水処理方法。

【請求項7】 前記被処理水が、予め粒状のイオン交換樹脂で処理された処理水であることを特徴とする請求項6記載の水処理方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン交換帯長さが顕著に短いイオン吸着モジュール及び水処理方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来、イオン交換体は、イオン交換樹脂と総称される高分子合成樹脂に代表され、その製品形状別に分類すれば、粒状やフレーク状のイオン交換樹脂、膜状のイオン交換膜、及び繊維状のイオン交換繊維などに分類することができる。イオン交換樹脂には、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂がある。これらは更に、イオン交換基の酸性度や塩基性度の強弱から、強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、及び弱塩基性陰イオン交換樹脂に分けられる。

[0003]

強酸性陽イオン交換樹脂は官能基にスルホン酸基(R-SO3-H+)を持ち、弱酸性陽イオン交換樹脂は官能基にカルボン酸基(R-COO-H+)、ホスホン酸基(R-P(0)(O-H+)2)、ホスフィン酸基(R-PH(0)(O-H+))、亜ひ酸基(R-OAsO-H+)、フェノキシド基(R-C6H4O-H+)を持ったものなどが知られている。強塩基性陰イオン交換樹脂は、第4級アンモニウム塩基(R-N+R1R2R3)又は第3級スルホニウム基(R-S+R1R2)を官能基として持つもので、第4級アンモニウム塩基の場合、その窒素に結合する基がアルキル基だけ(例えば、メチル基だけ)の場合をI形、該窒素に結合する基の中にアルカノール基(例えば、-C2H4OHなど)を含む場合をII形といい、I形の方がII形よりやや強い塩基性度を示す。弱塩基性陰イオン交換樹脂は、官能基が第1~3級アミンであり、アミンの種類によって多数の種類

が知られている。

[0004]

上述のように、イオン交換樹脂はその酸性度又は塩基性度から、基本的に4種類に大別されるが、それらを構成する高分子母体としては、スチレン系、フェノール系、アクリル系、メタクリル系などの合成高分子が用いられ、その合成方法の違いによって、母体構造はゲル形、拡大網目ゲル形(ポーラス形)、MR形(マクロポーラス形)に区別される。ゲル形イオン交換樹脂とは、例えばスチレンとジビニルベンゼン (DVB) を、触媒と分散剤との共存下において共重合させて得られる三次元網目構造を有する共重合体に、官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。ポーラス形イオン交換樹脂とは、共重合体を膨潤拡大させ、共重合体内にゲル形に比較してより大きな空間(ゲルポロシティー)を持たせた共重合体内にゲル形に比較してより大きな空間(ゲルポロシティー)を持たせた共重合体を製造し、これに官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。MR形イオン交換樹脂とは、モノマーの溶剤でありかつ共重合体の沈殿剤として作用する有機溶媒の共存下で共重合を行わせることで、小さな球状ゲル粒子の集合体としての共重合体、即ち該粒子間に巨大孔(マクロポア)を有する母体を製造し、これに官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。

[0005]

一方、粒状のイオン交換樹脂の他に連続孔を有する有機多孔質イオン交換体も知られている。例えば粒子凝集型構造を有する多孔質体がF. Svec, Science, 273, 205~211 (1996) 等に開示されている。また、特開平10-216717号公報、特開平10-192717号公報、特開平10-192716号公報、特開平8-252579号公報には、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂の混合物を結合材ポリマーを用いて結合した粒子凝集型の多孔質イオン交換体が記載されている。これらの粒子凝集型多孔質イオン交換体は、有機系微粒子や予めイオン交換基を導入した粒状イオン交換樹脂を結合材ポリマーを用いて結合したり、あるいは一定の型に該微粒子を充填して加熱溶融して結合させて多孔質構造体となし、更に場合によっては、結合材ポリマー部にもイオン交換基を導入して製造されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

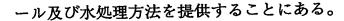
しかし、上記の粒子凝集型多孔質イオン交換体は、粒子凝集構造のため、細孔容積が小さく、メソポアも大きくできないため、低圧で大流量の処理を行う際に制約を受ける。更に、前記の粒子凝集型多孔質体では、イオン交換基等が多孔質体中に均一に分布していない。即ち、これらの多孔質構造体では、結合ポリマー部分にイオン交換基が存在しないか、又は存在する場合でも、イオン交換樹脂部分とはポリマー母体及びイオン交換基の構造が異なる上に、イオン交換基の存在密度がイオン交換樹脂部分に比べて低く、全体が均質なイオン交換体とはなっていない。このため、吸着されたイオンがモジュール内において流れ方向に拡散しやすく、モジュール内におけるイオン吸着部分と未吸着部分の混在領域であるイオン交換帯は長くなり、吸着したイオンの微量リークを起こしやすいので、モジュールの交換頻度が高くなるという問題がある。

[0007]

また、従来より汎用されているイオン吸着塔モジュールは、粒状の混合イオン交換樹脂を充填したもので、該イオン交換樹脂充填層に被処理水を流通させて、イオン性不純物を除去している。しかし、このような粒状の混合イオン交換樹脂を塔内に充填する作業は、粒状の混合イオン交換樹脂含有スラリーを搬送供給する供給手段を必要とすると共に、該スラリーを塔外へ漏らさないように充填する必要があり、充填作業は決して容易ではない。また、この粒状イオン交換樹脂の再生は上向流で行い、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との比重差により分別した後、それぞれ薬剤により再生を行なうが、上向流の際、充填層が移動し易く、また、比重差による分別も容易でなく、再生作業の効率が悪いという問題がある。

[0008]

従って、本発明の目的は、イオン交換体の充填が極めて容易で、且つ上向流であっても充填層が移動しないイオン吸着モジュールを提供することにあり、また、他の目的は、流速が上がっても、イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができるイオン吸着モジュ



[0009]

【課題を解決するための手段】

かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行なった結果、被処理水、好ましくは従来より汎用されている粒状のイオン交換樹脂で予め処理された被処理水を特定の構造を有する有機多孔質イオン交換体で接触処理すれば、流速が上がっても、イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができること等を見出し、本発明を完成するに至った。

[0010]

すなわち、本発明(1)は、少なくとも被処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000 μ mのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m $1/g \sim 50 \text{m l/g}$ であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5 m g 当量/g 乾燥多孔質体以上である 3 次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体とを備えるイオン吸着モジュールを提供するものである。本発明によれば、多孔質イオン交換体は例えば充填容器に嵌るプロック形状として容易に作製することができ、充填も容易で、且つ上向流であっても充填層が移動しない。また、従来のモジュールで一般的に採用されている連続通水処理方法及び貯留容器や貯留槽中の水中に投入して行なうバッチ処理方法のいずれにも適用することができる。また、連続通水処理方法においてイオン性不純物の含有量が微量である場合には、コンパクトな装置で流速が上がっても、イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができる。

[0011]

また、本発明(2)は、前記容器は、被処理水が流入する開口に接続される被処理水流入配管と、処理水流出配管を備えることを特徴とする請求項1記載のイオン吸着モジュールを提供することにある。本発明によれば、前記発明と同様の効果を奏する他、特に連続通水処理方法に適用できる。

[0012]

また、本発明(3)は、前記有機多孔質イオン交換体が、有機多孔質陽イオン 交換体と有機多孔質陰イオン交換体であって、該有機多孔質陽イオン交換体と該 有機多孔質陰イオン交換体を積層充填してなる前記イオン吸着モジュールを提供 するものである。本発明によれば、多孔質イオン交換体の充填が一層容易で、且 つ再生時における上向流に置かれても充填層が移動しない。

[0013]

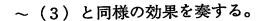
また、本発明(4)は、粒状のイオン交換樹脂充填層と、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000μmのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m1/g~50m1/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体充填層を、上流側からこの順序で積層してなるイオン吸着モジュールを提供するものである。粒状イオン交換樹脂を上流部に、有機多孔質イオン交換体を下流部に配置することによって、初めにイオン性不純物を大量に除去し、次に残留イオン性不純物を高効率で除去することによって、総イオン交換帯長さの縮小、イオン吸着塔の低容化、高流速での吸着効率の向上が図れる。

[0014]

また、本発明(5)は、前記イオン吸着モジュールは、粒状のイオン交換樹脂が充填されたイオン吸着モジュールの下流側に配置される前記イオン吸着モジュールを提供するものである。本発明によれば、前記発明(4)と同様の効果を奏する。

[0015]

また、本発明(6)は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000μmのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m1/g~50m1/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体と被処理水を接触させることにより、該被処理水中のイオン性物質を吸着除去する水処理方法を提供するものである。本発明によれば、前記発明(1)



[0016]

また、本発明 (7) は、前記被処理水が、予め粒状のイオン交換樹脂で処理された処理水である前記水処理方法を提供するものである。本発明によれば、前記 (4) 及び (5) と同様の効果を奏する。

[0017]

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態におけるイオン吸着モジュールにおいて、充填される有機多孔質イオン交換体(以下、多孔質イオン交換体とも言う。)の基本構造は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000μm、好ましくは10~100μmのメソポアを有する連続気泡構造である。即ち、連続気泡構造は、通常、平均径2~5000μmのマクロポアとマクロポアが重なり合い、この重なる部分が共通の開口となるメソポアを有するもので、その大部分がオープンポア構造のものである。オープンポア構造は、水を流せば該マクロポアと該メソポアで形成される気泡構造内が流路となる。メソポアの平均径が1μm未満であると、通水時の圧力損失が大きくなってしまい、一方、メソポアの平均径が100μmより大きいと、水の流路が均一に形成されにくくなるため好ましくない。多孔質イオン交換体の構造が上記のような連続気泡構造となることにより、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。

[0018]

また、該多孔質イオン交換体は、全細孔容積が1m1/g~50m1/gである多孔質体である。全細孔容積が1m1/g未満であると、単位断面積当りの通水量が小さくなってしまい、通水量を大きく取れなくなるため好ましくない。一方、全細孔容積が50m1/gを超えると、ポリマー等の骨格部分の占める割合が低下し、多孔質体の強度が著しく低下してしまうため好ましくない。連続気泡構造を形成する骨格部分の材料は、架橋構造等の化学的拘束点や結晶部等の物理的拘束点を有する有機ポリマー材料を用いる。該ポリマー材料が架橋構造を有するポリマーである場合、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、5~90モル%の架橋構造単位を含むことが好ましい。架橋構造単位が5モル%未満であると、機械

的強度が不足するため好ましくなく、一方、90モル%を超えると、イオン交換基 の導入が困難となり、イオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。該ポ リマー材料の種類には特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリα-メチル スチレン、ポリビニルベンジルクロライド等のスチレン系ポリマーやそれらの架 橋体;ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやそれらの架橋体;ポ リ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリハロゲン化オレフィンやそ れらの架橋体;ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマーやそれらの架橋体 ;ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等の(メタ)アクリル系ポリ マーやそれらの架橋体;スチレンージビニルベンゼン共重合体、ビニルベンジル クロライド-ジビニルベンゼン共重合体等が挙げられる。上記ポリマーは、単独 のモノマーを重合させて得られるホモポリマーでも、複数のモノマーを重合させ て得られるコポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンド されたものであってもよい。これら有機ポリマー材料中で、イオン交換基の導入 の容易性と機械的強度の高さから、スチレンージビニルベンゼン共重合体やビニ ルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい材料として挙げら れる。この多孔質イオン交換体の連続気泡構造は、走査型電子顕微鏡(SEM) を用いることで、比較的容易に観察できる。

[0019]

1.7

本発明で用いられる多孔質イオン交換体は、イオン交換基が均一に分布し、イオン交換容量が0.5mg等量/g乾燥多孔質体以上、好ましくは2.0mg等量/g乾燥多孔質体以上の多孔質イオン交換体である。イオン交換容量が0.5mg等量/g乾燥多孔質体未満であると、イオン吸着容量が不足し、モジュール等の交換頻度が増大してしまうため好ましくない。また、イオン交換基の分布が不均一だと、吸着されたイオンがモジュール内において流れ方向に拡散しやすく、このため、モジュール内におけるイオン吸着部分と未吸着部分の混在領域であるイオン交換帯は長くなり、吸着したイオンの微量リークを起こし易く、更にモジュールの交換頻度が増大する点で好ましくない。なお、ここで言う「イオン交換基が均一に分布している」とは、イオン交換基の分布が少なくともμmオーダーで均一であることを言う。イオン交換基の分布状況は、電子線マイクロアナライザ(EPM

A) や二次イオン質量分析法 (SIMS) 等を用いることで、比較的簡単に確認 することができる。有機多孔質イオン交換体に導入されるイオン交換基としては 、カルボン酸基、イミノジ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、アミノリン酸基、 イミノリン酸基、芳香族水酸基等のカチオン交換基;四級アンモニウム基、三級 アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン、第三スルホニウ ム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基;ベタイン、スルホベタイン等の両性 イオン交換基;イミノジ酢酸基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノリン酸基 、イミノリン酸基、芳香族水酸基、脂肪族ポリオール、ポリエチレンイミン等の キレート形成基が挙げられ、これらを目的に合わせて単独又は複合させて導入し 、多孔質イオン交換体とすることができる。

[0020]

本発明で用いられる多孔質イオン交換体は、外部と連続したオープンセル構造 を有するスポンジ構造体であることが必要である。ここで言うスポンジ構造体と は、竹内雍:多孔質体の性質とその応用技術, p.2-5, フジ・テクノシステム(2000) に定義されているように、固体中に気泡が分散した気泡分散型多孔質体の ことを指すものであり、特開平10-216717号公報、特開平10-192717号公報、特開 平10-192716号公報、特開平8-252579号公報に開示されているような粒子凝集型 多孔質体とは全く構造が異なるものである。多孔質体の構造がスポンジ構造とな ることにより、セル構造を均一に形成できると共に、粒子凝集型多孔質体に比べ て、全細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができるため、非常に有利で ある。また、本発明の多孔性イオン交換体には、前述のようにイオン交換基等が 均一に分布しているので、吸着されたイオンのモジュール内の流れ方向への拡散 が少なく、前記イオン交換帯は短くなり、吸着したイオンの微量リークを起こし 難いので、モジュールを長期間安定して使用することが出来る。

[0021]

上記多孔質イオン交換体の製造方法としては、特に制限はなく、イオン交換基 を含む成分を一段階で多孔質イオン交換体にする方法、イオン交換基を含まない 成分により多孔質体を形成し、その後、イオン交換基を導入する方法等が挙げら れる。多孔質イオン交換体の製造方法の一例を次に示す。即ち、当該多孔質イオ ン交換体は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び必要 に応じて重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを得た後、これを重合 して多孔質体とし、更にイオン交換基を導入することで製造される。

[0022]

イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、カルボン酸基、スルホン酸 基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーを指 すものである。これらモノマーの若干の具体例としては、スチレン、αーメチル スチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン、エ チレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、塩 化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、アクリロニ トリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチ ル、アクリル酸プチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、トリメチロールプロパン トリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、メタクリル酸メチル、メタ クリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタク リル酸グリシジル、エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これ らモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上を混合して用いても差し 支えない。ただし、本発明においては、ジビニルベンゼン、エチレングリコール ジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくともモノマーの一成分として選択 し、その含有量を全油溶性モノマー中、1~90モル%、好ましくは3~80モル%と することが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強 度が得られる点で好ましい。

[0023]

界面活性剤は、イオン交換基を含まない油溶性モノマーと水とを混合した際に、油中水滴型(W/O)エマルジョンを形成できるものであれば特に制限はなく、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の非イオン界面活性剤;オレイ

ン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等の陰イオン界面活性剤;ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤;ラウリルジメチルベタイン等の両性界面活性剤を用いることができる。これら界面活性剤は、一種単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。なお、油中水滴型エマルジョンとは、油相が連続相となり、その中に水滴が分散しているエマルジョンを言う。上記界面活性剤の添加量は、油溶性モノマーの種類及び目的とするエマルジョン粒子(マクロポア)の大きさによって大幅に変動するため一概には言えないが、油溶性モノマーと界面活性剤の合計量に対して約2~70%の範囲で選択することができる。また、必ずしも必須ではないが、多孔質イオン交換体の気泡形状やサイズを制御するために、非連続孔であるミクロポアを形成させない範囲において、メタノール、ステアリルアルコール等のアルコール;ステアリン酸等のカルボン酸;ベンゼン、トルエン、オクタン、ドデカン等の炭化水素を系内に共存させることもできる

[0024]

重合開始剤としては、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に 用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であっても良く、例えば、ア ゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、アゾビスシクロ ヘキサンカルボニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニ ウム、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム、テト ラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。ただし、場合によっては、重合 開始剤を添加しなくても加熱のみや光照射のみで重合が進行する系もあるため、 そのような系では重合開始剤の添加は不要である。

[0025]

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び重合開始剤とを 混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合順序としては特に制限は なく、各成分を一括して一度に混合する方法;油溶性モノマー、界面活性剤及び 油溶性重合開始剤である油溶性成分と、水や水溶性重合開始剤である水溶性成分 とを別々に均一溶解させた後、それぞれの成分を混合する方法等が使用できる。 エマルジョンを形成させるための混合装置についても特に制限はなく、通常のミキサーやホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、遊星式攪拌装置等を用いることができ、目的のエマルジョン粒径を得ることができる乳化条件を任意に設定することができる。

[0026]

このようにして得られた油中水滴型エマルジョンを重合させる重合条件は、モノマーの種類、重合開始剤系により様々な条件が選択できる。例えば、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、30~100℃で1~48時間加熱重合させればよく、重合開始剤として過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、0~30℃で1~48時間重合させれば良い。重合終了後、内容物を取り出し、必要であれば、未反応モノマーと界面活性剤除去を目的に、イソプロパノール等の溶剤で抽出して多孔質体を得る。

[0027]

上記の多孔質体にイオン交換基を導入する方法としては、特に制限はないが、イオン交換基を高密度かつ均一に導入できる点で高分子反応による導入方法が好ましい。例えばスルホン酸基を導入する方法としては、有機多孔質体がスチレンージビニルベンゼン共重合体等であればクロロ硫酸や濃硫酸、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法等が挙げられる。また、四級アンモニウム基を導入する方法としては、有機多孔質体がスチレンージビニルベンゼン共重合体等であればクロロメチルメチルエーテル等によりクロロメチル基を導入した後、三級アミンと反応させる方法;有機多孔質体をクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンの共重合により製造し、三級アミンと反応させる方法等が挙げられる。また、ベタインを導入する方法としては、上記と同様の方法により有機多孔質体に三級アミンを導入した後、モノヨード酢酸を反応させ導入する方法等が挙げられる。更に、キレート形成基である脂肪族ポリオールを導入する方法としては、クロロメチル基を有する有機多孔質体にNーメチルグルカミン等を反応させる方法が挙げられる。なお、導入するイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノジ酢酸基、スル

ホン酸基、リン酸基、アミノリン酸基、イミノリン酸基、芳香族水酸基等のカチオン交換基;四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基;ベタイン、スルホベタイン等の両性イオン交換基;イミノジ酢酸基、リン酸基、アミノリン酸基、イミノリン酸基、芳香族水酸基、脂肪族ポリオール、ポリエチレンイミン等のキレート形成基が挙げられ、これらを単独又は複合させて導入し、多孔質イオン交換体を得る。

[0028]

また、多孔質イオン交換体の製造方法において、重合の前段階で油溶性モノマ ーが重合してできるポリマーに対する貧溶媒でかつ油溶性モノマーを溶解する沈 殿剤を添加し、その後重合し油中水滴型エマルジョンを調製してもよい。この沈 殿剤の添加により多孔質体の気泡構造内流路の表面に微小凹凸を形成でき、吸着 性能を高めることができる。沈殿剤としては、油溶性モノマーの種類により種々 選択することができる。例えば、油溶性モノマーとしてスチレンとジビニルベン ゼンの混合物を用いた場合、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デ カン等の脂肪族炭化水素;1-プタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノー ル、メチルイソブチルカルビノール等のアルコールを用いることができる。該沈 殿剤の添加量は、油溶性モノマー中のジビニルベンゼンの含有量により変動する が、油溶性モノマーと沈殿剤の合計量に対して10~70%、好ましくは20~ 60%の範囲で選択することができる。上記沈殿剤の添加により、例えば、スチ レンとジビニルベンゼンの初期の重合体が油溶性モノマーなどの油分に溶解し難 くなり、その結果、ミクロ粒子状で沈殿し、これらミクロ粒子状物が集合体とな り、表面に微小の凹凸を発現させる。沈殿剤の添加量が多いと、多くのミクロポ アを発現させるものの、強度が低下する傾向となり、少ないとミクロポアが発現 し難くなる。また、ミクロポアの孔径は、沈殿剤の配合量を適宜選択することや 架橋性モノマーと沈殿剤の配合比率を適宜選択することで制御することができる 。上記ミクロポアを形成させる方法としては、上記沈殿剤の添加以外に、例えば 、油溶性モノマーの重合体である直鎖状重合体を添加する方法、該油溶性モノマ ーが重合してできるポリマーに対する良溶媒である膨潤化剤を上記沈殿剤と共に 添加する方法及び上記直鎖状重合体と膨潤化剤又は沈殿剤を併用する方法が挙げ られる。

[0029]

本発明の実施の形態におけるイオン吸着モジュールは、少なくとも被処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される前記多孔質イオン交換体とを備えるものである。この容器は、被処理水が流入する開口のみを備えるものであれば、該イオン吸着モジュールを貯留容器や貯留槽中の水中に投入して当該水の浄化を行なうバッチ処理方法に適用でき、また、被処理水が流入する被処理水流入配管と、処理水が流出する処理水流出配管を備えるものであれば、従来より一般的に用いられている連続通水処理方法に適用できる。被処理水とイオン吸着モジュールの接触形態としては、被処理水と前記多孔質イオン交換体を接触させるものであれば、特に限定されるものではなく、単純な円柱状又は多角柱状充填層に上昇流又は下降流で通水する方式、円筒状充填層に円周方向外側から内筒へ通水する外圧方式、逆方向に通水する内圧方式、円筒状充填層を用いる平膜方式、及び平膜を折り畳んだ形状に型枠成形したプリーツ方式などを例示することができる。

[0030]

また、充填される多孔質イオン交換体の形状としては、前記吸着形態を採るモジュールの容器の形状に従って、ブロック状、シート状、板状、円柱状、円筒状などが選択される。また、上記多孔質イオン交換体を 0. 1 mmから 1 0 mmの球形又は不定形の粒状小ブロックとし、この小ブロックを容器に充填して充填層を形成しても良い。これら各種形状の多孔質イオン交換体の成形方法としては、ブロック状多孔質イオン交換体からの切削による方法や、目的形状の型枠内に前記エマルジョンを充填して型枠内で重合を行う方法などが挙げられる。

[0031]

容器に充填する多孔質イオン交換体の種類と充填形態としては、特に制限されず、使用目的や吸着しようとするイオン性不純物の種類により任意に決定することができる。具体的には、容器内に多孔質陽イオン交換体、多孔質陰イオン交換

体を単独又は混在させて充填させる形態が挙げられる。また、多孔質イオン交換体を混在させる形態としては、ブロック状、シート状、板状又は円柱状に成形又は加工したものを通水方向に対して積層する形態、又は小ブロックイオン交換体を混合して充填する形態などが挙げられる。このうち、多孔質陽イオン交換体と多孔質陰イオン交換体を積層充填したものが、多孔質イオン交換体の作製と容器への充填が容易である点で好ましい。

[0032]

また、本発明のイオン交換モジュールの他の形態としては、粒状のイオン交換 樹脂充填層と前記多孔質イオン交換体充填層を、上流側からこの順序で積層して なるもの、及び前記多孔質イオン交換体が充填されたイオン吸着モジュールを、 粒状のイオン交換樹脂が充填されたイオン吸着モジュールの下流側に配置される ものが挙げられる。前者の形態は後者の形態に比較して、接続配管を省略するこ とができる。従来より汎用されている粒状イオン交換樹脂を上流部に、多孔質イ オン交換体を下流部に配置することによって、初めにイオン性不純物を大量に除 去し、次に残留イオン性不純物を高効率で除去することによって、総イオン交換 帯長さの縮小、イオン吸着塔の低容化、高流速での吸着効率の向上が図れる。上 流側の粒状イオン交換樹脂は、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合イオ ン交換樹脂が好ましく、下流側の多孔質イオン交換体は多孔質カチオン交換体と 多孔質アニオン交換体の積層充填層が好ましい。

[0033]

本発明で用いるイオン交換モジュールの形状としては、特に制限されず、カラム状、扁平状及び下方部に鏡板部を備える塔形状等が挙げられる。扁平状(小太鼓状)のイオン交換モジュールは、イオン交換体充填層が通水方向において短く、通水方向に垂直方向(直径)において長いもので、通水と再生を短時間で行なう水処理方法に適する。また、下方部に鏡板部を備えるいわゆるイオン交換塔は、前記他の形態における粒状イオン交換樹脂と多孔質イオン交換体の積層充填の場合に用いられる。すなわち、従来の下方部に鏡板部を備えるいわゆるイオン交換塔は上流側から下流側に向けて、粒状イオン交換樹脂が充填された脱塩部と、目板またはディストリビューターの役目を果たす軽石(テカポア)が配設または

充填された鏡板部とで構成されていたが、本例のイオン交換モジュールの場合、 鏡板部の目板または軽石(テカポア)に置き換えて、前記多孔質イオン交換体を 充填すればよく、これにより高速流でのイオン性不純物の吸着効率が高まると共 に、多孔質イオン交換体がディストリビューターの役目を果たすため塔内部品を 削減でき、更に上向流による再生で当該充填層が移動することがなく再生効率が よくなる。

[0034]

本発明のイオン吸着モジュールによれば、多孔質イオン交換体は例えば充填容器に嵌るブロック形状として得ることができ、充填が容易である。従来、イオン交換樹脂の再生は、上向流で行い且つカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との比重差により分別した後、それぞれ薬剤により再生を行なうが、上向流の際、充填層が移動し易く、また、比重差による分別も容易でなく、再生作業の効率が悪いという問題があったが、本発明のイオン吸着モジュールによれば、イオン交換体の再生時における上向流に置かれても充填層が移動しない。

[0035]

本発明の水処理方法は、被処理水と前記多孔質イオン交換体を接触させることにより、該被処理水中のイオン性不純物を吸着除去する方法(水処理第1方法)及び被処理水と粒状のイオン交換樹脂を接触させることにより得られた第1処理水を、更に前記多孔質イオン交換体に接触させることにより第2処理水を得る方法(水処理第2方法)である。水処理第1方法においては、被処理水中、イオン性不純物の含有量が微量、例えば導電率で0.1~100mS/mの被処理水を処理する場合、該多孔質イオン交換体の充填が容易で小さな装置を用い、頻繁に再生する水処理方法に好適である。また、高流速でもイオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れる。水処理第2方法によれば、イオン性不純物が微量であっても吸着率が高く、吸着したイオンのリークが起こり難い。すなわち、粒状イオン交換樹脂は粒径が0.2~0.5mmのため、粒子内と粒子外での拡散速度が大きく異なり、流速が上がるとイオン吸着部分と未吸着部分の混在領域であるイオン交換帯長さが長くなり、吸着したイオンの微量リークが起こるものの、総交換容量が大きいためイオンの粗取りができる。一方、3次元

網目構造を有する有機多孔質イオン交換体は、総交換容量が小さいが拡散速度に 広がりがないため、高流速でもイオン交換帯長さを短く維持できる。このため、 粒状イオン交換樹脂を上流側に、有機多孔質イオン交換体を下流側に設置するこ とによって、始めにイオン性物質を大量に除去、次に残留イオンを高効率で除去 することによって、総イオン交換帯長さの縮小、イオン吸着塔の低容化、高流速 での吸着効率の向上が実現できる。従って、当該イオン吸着モジュールは、例え ば従来の超純水製造装置のサブシステムに用いられているカートリッジポリッシャーの代替器とすることができる。

[0036]

本発明の水処理方法は、前記多孔質イオン交換体を被処理水中の除去目的イオンより吸着選択性の低いイオン形とした後、被処理水を通水し、該被処理水中の目的イオンを吸着除去すると共に、該吸着選択性の低いイオンを被処理水中に放出する方法であってもよい。具体的には、除去目的イオンがカルシウムイオン、マグネシウムイオンである場合には、それより選択吸着性の低いナトリウムイオンを多孔質イオン交換体に吸着させ、これを水処理に用いる。この方法は、例えばボイラー給水のように、スケール付着防止が水処理の主たる目的である場合、必ずしも全てのイオンを除去する必要がないので、安価で安全に再生できる点で好適である。また、本発明の水処理方法は、多孔質イオン交換体が陽イオン交換体であり、該陽イオン交換体をナトリウム形とした後、被処理水を通水し、該被処理水中の硬度成分をナトリウムと交換する軟化処理方法であってもよい。この方法によれば、被処理水中の硬度成分を容易に除去できる。

[0037]

本発明のイオン交換モジュール及び水処理方法において用いられる多孔質イオン交換体は、イオン吸着除去処理に繰り返し用いるため、薬剤により再生処理したものを用いることができる。再生処理方法としては、酸と多孔質陽イオン交換体、アルカリと多孔質陰イオン交換体をそれぞれ接触させることにより、該多孔質イオン交換体に吸着せしめたイオン性物質を脱着させる方法が挙げられる。酸としては、塩酸、硫酸及び硝酸等が、アルカリとしては苛性ソーダ等が挙げられる。また薬剤と多孔質イオン交換体の接触方法としては、上昇流でも下降流でも

特に限定されるものではなく、粒状のイオン交換樹脂など他のイオン交換体が混 在する場合でも、各イオン交換体を分離する操作は不要である。

[0038]

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これは単に例示であって、 本発明を制限するものではない。

実施例1

(多孔質イオン交換体の製造例1)

15.9gのスチレンと6.8gのジビニルベンゼン、10.3gのソルビタンモノオレ エートを混合し、均一に溶解させた。次に450mlの純水に0.60gの過硫酸カリ ウムを溶解させ、先に混合したスチレン/ジビニルベンゼン/ソルビタンモノオレ エート混合物をこの水溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて均一に乳化させた 。乳化終了後、エマルジョンをオートクレーブに移し、窒素で十分置換した後密 封し、静置下60℃で24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプ ロパノールで18時間ソックスレー抽出し、未反応モノマーとソルビタンモノオレ エートを除去した後、40℃で一昼夜減圧乾燥した。この様にして得られたスチレ ン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる多孔質体5gを分取し、テトラクロロエタ ン200gを加え60℃で30分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸25gを徐々 に加え、室温で4時間反応させた。その後、酢酸を加え、多量の水中に反応物を 投入し、水洗、乾燥して多孔質カチオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交 換容量は、乾燥多孔質体換算で4.0mg当量/gであり、EPMAを用いた硫黄原 子のマッピングにより、スルホン酸基が多孔質体に均一に導入されていることを 確認した。また、この多孔質体は、外部と連続したオープンセル構造を有してお り、セルの直径の平均値は 3μ m、全細孔容積は、22m 1/g であった。

[0039]

(イオン吸着モジュールの製造例1)

製造例1で得られた多孔質カチオン交換体を湿潤状態で切削し、直径2.55 c m 、高さ30 c mのカラムに充填した。1 N塩酸で再生後、超純水で充分洗浄して再生形とし、イオン吸着モジュールAを得た。

[0040]

(通水試験1)

純水に塩化ナトリウムを添加して低濃度模擬汚染純水とし、これをイオン吸着モジュールAに通水して、モジュールの寿命試験を行った。イオン吸着モジュールに通水する模擬汚染純水の塩化ナトリウム濃度を $250\,\mu\,\mathrm{g/l}$ 、イオン吸着モジュールへの通水速度を $\mathrm{LV=30m/hr}$ とし、処理水のナトリウム濃度が $1\,\mu\,\mathrm{g/l}$ を超えた点での総交換容量に対するナトリウムイオン吸着量(吸着率)を測定した。その結果を図1に示す。図1から多孔質カチオン交換体の吸着率は $8\,3$ %であった。また、イオン交換帯長さは符号aで示されるように短いものであった。

[0041]

比較例1

イオン吸着モジュールに充填するイオン交換体において、多孔質カチオン交換体に代えて、粒状のカチオン交換樹脂アンバーライトIR120B(オルガノ社製)を用いた以外は、前記通水試験1と同様の試験を行った。その結果を図1に示す。図1において、カチオン交換樹脂の吸着率は70%であった。また、イオン交換帯長さは符号bで示されるように実施例1よりも長いものであった。

[0042]

実施例2

(多孔質イオン交換体の製造例2)

15.9gのスチレンの代わりに15.9gのp-クロロメチルスチレンを用いたことを除いて、製造例1と同様の方法でp-クロロメチルスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる多孔質体を製造した。この多孔質体5gを分取し、ジオキサン200gを加え80℃で30分加熱した後、室温まで冷却し、トリメチルアミン(30%)水溶液65gを徐々に加え、50℃で3時間反応させた後、室温で一昼夜放置した。反応終了後、多孔質体を取り出し、アセトンで洗浄後水洗し、乾燥して多孔質アニオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で3.5mg当量/gであり、SIMSにより、トリメチルアンモニウム基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、この多孔質イオン交換体は、外部と連続したオープンセル構造を有しており、セルの直径の平均値は3μm、

全細孔容積は、22m1/gであった。

[0043]

(イオン吸着モジュールの製造例2)

製造例2で得られた多孔質アニオン交換体を湿潤状態で切削し、直径2.55 c m 、高さ30 c mのカラムに充填した。1N苛性ソーダで再生後、超純水で充分洗浄して再生形とし、イオン吸着モジュールBを得た。

[0044]

(通水試験2)

5.7

イオン吸着モジュールAに代えて、イオン吸着モジュールBとし、且つ塩化ナトリウム模擬汚染純水に代えて、純水にシリカを添加した低濃度シリカ模擬汚染水(シリカ濃度 $17.5 \mu g/l$)とした以外は、前記通水試験 1と同様の試験を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 から、イオン吸着モジュールBに通水し得られた処理水のシリカ濃度が $1 \mu g/l$ を超えた点でのイオン吸着率は 12 %であった。

[0045]

比較例 2

イオン吸着モジュールに充填するイオン交換体において、多孔質アニオン交換体に代えて、粒状のアニオン交換樹脂アンバーライトIRA402BL(オルガノ社製)を用いた以外は、前記通水試験 2 と同様の試験を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 から処理水のシリカ濃度が 1 μ g/1 を超えた点でのイオン吸着率は、2 . 7%であった。

[0046]

実施例3~5

イオン吸着モジュールへの通水速度(LV)を、20m/hr(実施例3)、50m/hr(実施例4)及び70m/hr(実施例5)とした以外は、実施例1の通水試験と同様の 方法で行なった。結果を図3に示す。なお、図3には実施例1の結果も示した。

[0047]

比較例 3~5

イオン吸着モジュールへの通水速度 (LV) を、50m/hr (比較例3) 、70m/hr (

比較例4)及び90m/hr(比較例5)とした以外は、比較例1の通水試験と同様の方法で行なった。結果を図3に示す。なお、図3には比較例1の結果も示した。

[0048]

図1および図2から、実施例1、2は比較例1、2に比べて、吸着率が高く、 且つリークが遅い。このため、無駄な樹脂を減らせることができ、イオン交換モ ジュールの減容化が図れる。また、図3から、実施例は比較例に比べて、流速が 上がっても、拡散速度に広がりがないためイオン交換帯長さが短い。

[0049]

【発明の効果】

本発明のイオン吸着モジュールによれば、イオン交換体の充填が極めて容易で、且つ上向流であっても充填層が移動しない。また、本発明のイオン吸着モジュール及び水処理方法は、流速が上がっても、イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

通水試験1における、Naイオン負荷量/総交換容量と処理水のNaイオン濃度の関係を示す図である。

【図2】

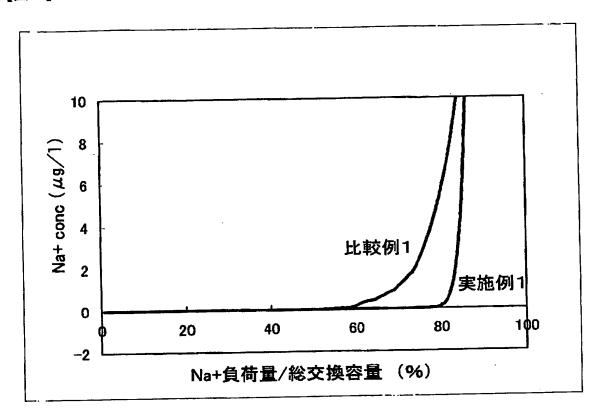
通水試験2における、シリカ負荷量/総交換容量と処理水のシリカ濃度の関係 を示す図である。

【図3】

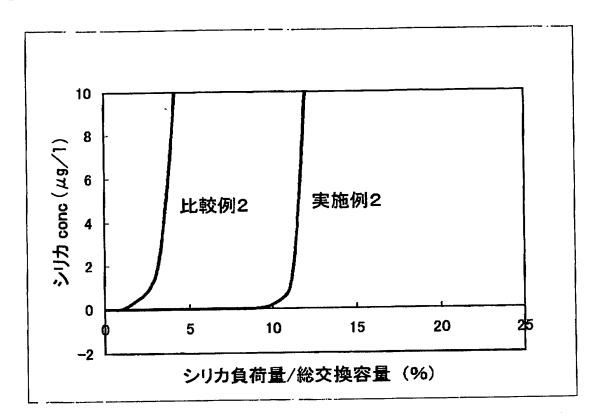
通水試験1における、通水速度、交換帯長さ及び処理水のNaイオン濃度の関係を示す図である。

【書類名】図面

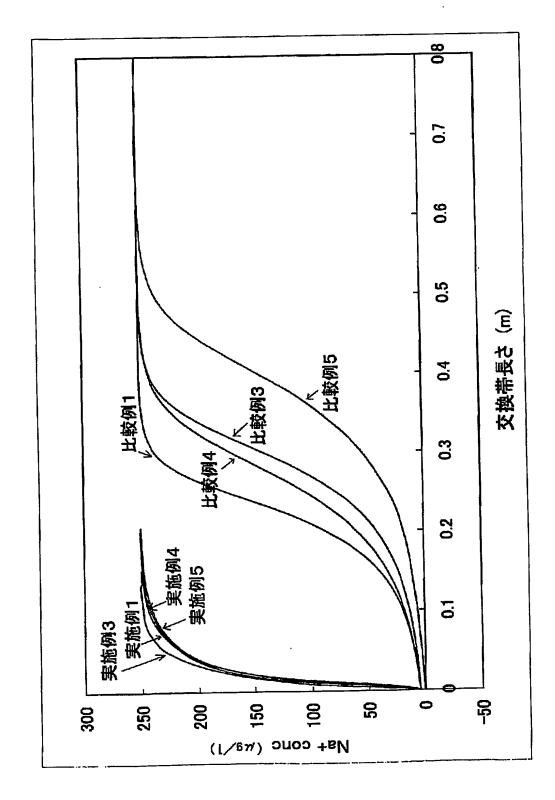
[図1]







【図3】





【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができるイオン吸着モジュール及び水処理方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも被処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000μmのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m1/g~50m1/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体とを備えるイオン吸着モジュール。

【選択図】

なし

特願2002-248504

出願人履歴情報

識別番号

[000004400]

1. 変更年月日 [変更理由] 1990年 8月 8日

住 所

新規登録

氏 名

東京都文京区本郷5丁目5番16号

オルガノ株式会社

2. 変更年月日 [変更理由] 1997年10月24日

住 所 氏 名

住所変更 東京都江東区新砂1丁目2番8号

オルガノ株式会社